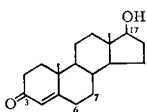
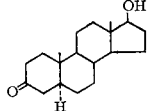
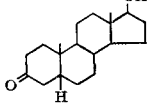
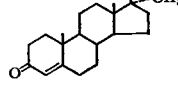
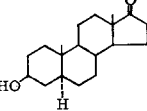
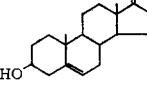
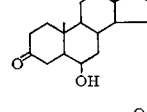
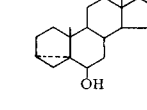
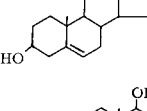
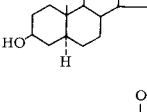
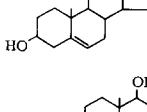
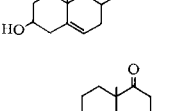
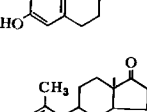
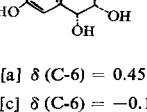
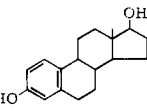
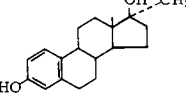
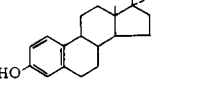


	<i>O</i> -TFA-Derivat von	δ (ppm)	
		C-3	C-17
	Testosteron		0.162
	5α-Dihydrotestosteron		0.181
	5β-Dihydrotestosteron		0.156
	17-Methyltestosteron		0.0
	Epiandrosteron	0.385	
	5,6-Didehydroepiandrosteron	0.347	
	6β-Hydroxy-5α-androstan-3-on	[a]	
	6β-Hydroxy-3α,5-cycloandrostan-17-on	[b]	
	5-Androsten-3β-ol	0.361	
	5α-Androstan-3β,17β-diol	0.353	0.169
	5-Androsten-3β,17β-diol	0.344	0.168
	3β,17β-Dihydroxy-5-androsten-16-on	0.326	-0.308
	Östron	-0.116	
	6α,7α-Dihydroxy-1-methylöstron	-0.175 [c]	

[a] δ (C-6) = 0.453 ppm; [b] δ (C-6) = 0.343 ppm;
[c] δ (C-6) = -0.11 ppm; δ (C-7) = -0.03 ppm.

	<i>O</i> -TFA-Derivat von	δ (ppm)	
		C-3	C-17
	17β-Östradiol	-0.125	0.142
	17α-Methylöstradiol	-0.115	-0.08
	17α-Äthinylöstradiol	-0.135	0.247

wendung des CAT-Verfahrens und der Fourier-Transformation sogar um mehrere Zehnerpotenzen vermindern lassen^[1]. Ein Vergleich der CF₃-Signale der *O*-Trifluoracetyl-(TFA)-Gruppe an C-17 in 5α- und 5β-Dihydrotestosteron (Tabelle) zeigt, daß die Verknüpfung der von C-17 weit entfernten Ringe A und B eine deutliche Signalverschiebung im ¹⁹F-NMR-Spektrum verursacht. Die ¹⁹F-NMR-Spektren von 17β-Östradiol, 17α-Methyl- sowie 17α-Äthinylöstradiol spiegeln dagegen den Einfluß der Substituenten an C-17 im Ring D auf die Lage des CF₃-Signals der *O*-TFA-Gruppe an C-3 im Ring A wider. Weitere Beziehungen zwischen chemischer Verschiebung und Stellung der *O*-TFA-Gruppen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das CF₃-Signal der *O*-TFA-Gruppe an C-3 in Androstan-derivaten liegt zwischen 0.33 und 0.38 ppm.
2. Bei Östranderivaten verschiebt sich das CF₃-Signal der phenolischen *O*-TFA-Gruppe infolge des „Ringstrom-effektes“ nach niedrigerer Feldstärke. Es liegt zwischen -0.11 und -0.17 ppm.
3. Das CF₃-Signal der sekundären *O*-TFA-Gruppe an C-17 liegt zwischen 0.14 und 0.18 ppm.
4. Ist C-17 tertiär und trägt es nur gesättigte Alkylgruppen, so verschiebt sich das CF₃-Signal der mit ihm verknüpften *O*-TFA-Gruppe nach niedrigerer Feldstärke.
5. Benachbarte elektronenziehende Substituenten wie *O*-TFA- oder Carbonylgruppen verschieben das CF₃-Signal einer *O*-TFA-Gruppe nach niedrigerer Feldstärke.
6. Die Äthinylgruppe an C-17 in 17α-Äthinylöstradiol verschiebt das CF₃-Signal der 17β-*O*-TFA-Gruppe nach höherer Feldstärke.

Die *O*-TFA-Derivate können durch Umsetzung der Steroide mit Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt werden. Vor den ¹⁹F-NMR-Messungen brauchen die Rohprodukte lediglich 10 Std. bei 25 °C und 0.5 Torr über Kaliumhydroxid getrocknet und von Trifluoressigsäure befreit zu werden. Zur Aufnahme der 56.4-MHz-¹⁹F-NMR-Spektren bei 25 °C mit einem HA-60-Gerät der Firma Varian wurden 0.1 M Lösungen der *O*-TFA-Steroide in Tetrachlorkohlenstoff mit 2% Trifluoressigsäuremethylester als internem Standard hergestellt. Die chemischen Verschiebungen der CF₃-Signale sind bei einer Meßgenauigkeit von rund ± 1 % konzentrations-unabhängig.

Eingegangen am 21. November 1969 [Z 121]

[*] Dr. E. Breitmaier, Dr. W. Voelter, Dr. G. Jung und Prof. Dr. E. Bayer
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] W. V. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium. — Den Firmen E. Merck, Ciba und F. Hoffman-La Roche danken wir für Steroidproben.

[1] ¹⁹F-NMR-Spektren von *N*- und/oder *O*-TFA-Derivaten von Aminosäuren und Peptiden s. R. E. Sievers, E. Bayer u. P. Hunziker, Nature (London) 223, 179 (1969); Chem. Engng. News 47, Nr. 40, S. 56 (1969); von Polyolen und Glykosiden s. G. Jung, W. Voelter, E. Breitmaier u. E. Bayer, Tetrahedron Letters 1969, 3785; Liebigs Ann. Chem., im Druck.